

PAT-NO: JP02000296703A

DOCUMENT- IDENTIFIER: JP 2000296703 A

TITLE: TIRE HAVING EPDM COMPONENT

PUBN-DATE: October 24, 2000

INVENTOR- INFORMATION:

NAME FIROMENO, JENNARO KORUVASE	COUNTRY N/A
------------------------------------	----------------

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME GOODYEAR TIRE & RUBBER CO:THE	COUNTRY N/A
---------------------------------------	----------------

APPL-NO: JP2000081351

APPL-DATE: March 23, 2000

INT-CL (IPC): B60C001/00, C08K003/04 , C08K003/36 ,
C08K005/548 , C08L007/00
, C08L009/00 , C08L023/16

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color other than black by providing a sidewall component of an EPDM composition adjusted by using a specific precipitated silica reinforcing agent and an organosilane disulfide material.

SOLUTION: (A) EPDM of about 30 to 50 phr, natural cis 1, 4-polyisoprene rubber of about 20 to 40 phr and cis 1, 4-polybutadiene of about 20 to 40 phr and (B) about 30 to 50 phr of a reinforcing filler selected from precipitated silica and carbon black including the precipitated silica by about 80 to 98 or

about 100% are contained with 100 pts.wt. of elastomer as a reference. A swelling yellow character 4 exists in a sidewall part 2, this is composed of a rubber composition of not containing the carbon black, and contains a precipitated silica reinforcing agent combined with a bis-(3-triethoxysilyl propyl) disulfide material having a yellow color pigment and sulfur atoms of about 2.4 in a polysulfide bridge.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-296703

(P2000-296703A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000.10.24)

(51) Int.Cl.⁷

B 60 C 1/00

C 08 K 3/04

3/36

5/548

C 08 L 7/00

識別記号

F I

テマコト^{*}(参考)

B 60 C 1/00

B

C 08 K 3/04

3/36

5/548

C 08 L 7/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-81351(P2000-81351)

(71) 出願人 590002976

ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ
ー・カンパニー

THE GOODYEAR TIRE &
RUBBER COMPANY
アメリカ合衆国オハイオ州44316-0001,
アクロン, イースト・マーケット・ストリ
ート 1144

(72) 発明者 フィロメノ・ジェンナロ・コルヴァセ
ルクセンブルク大公国エル-9167 マーツ
ィグ, リュー・ヴェチェン 14エイ

(74) 代理人 100089705

弁理士 杜本 一夫 (外5名)

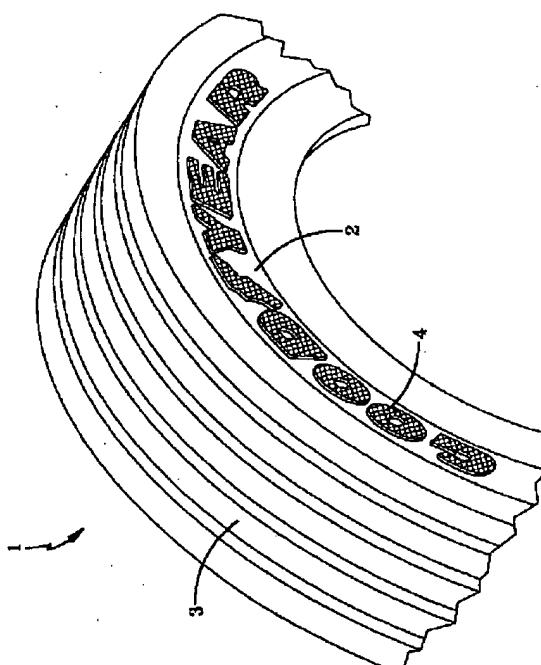
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 EPDM系成分を有するタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 EPDMの望ましい老化抵抗性を、受容できる切口生長抵抗と共に有するタイヤ成分、特にカーボンブラック強化剤を含まないEPDM系ゴム組成物のためのものを製造すること。

【解決手段】 本発明は、特定の沈降シリカ強化剤及びオルガノシランジスルフィド材料を使用して製造した、EPDM系ゴム組成物のサイドウォール成分を有するタイヤに関する。一面において、そのようなゴム組成物はカーボンブラックを含まず、そして黒色以外の色の物であり得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】エラストマー100重量部を基準として、(A) 30～50phrのEPDM、20～40phrの天然ゴム、4-ポリイソブレンゴム及び20～40phrのシス1、4-ポリブタジエン；(B)沈降シリカと沈降シリカを80～100%含有するカーボンブラックとから選択される強化充填剤30～50phr、ここで該沈降シリカは110～130m²/gの範囲のBET表面積を有し；並びに(C)2～4、平均で2～2.6の硫黄原子をポリスルフィド橋内に有する液体オルガノシランジスルフィドを含むことを特徴とするゴム組成物のサイドウォール成分を有するタイヤであって、該強化充填剤が、カーボンブラックを含まず、そして該成分のゴム組成物が黒色以外の色を有する無機顔料着色剤を含む、前記のタイヤ。

【請求項2】液体オルガノシランジスルフィドが、ビス-(3-エトキシシリルプロピル)ジスルフィド材料及びビス-(3-メトキシシリルプロピル)ジスルフィド材料から選択されることを特徴とし、EPDMがエチレンから誘導される単位60～85モル%及び非共役ジエンから誘導される単位2～5%を含み、該非共役ジエンがジクロペンタジエン、1、4-ヘキサジエン及びエチリデンノルボルネンから選択される、請求項1に記載のタイヤ。

【請求項3】イソブレン/ブタジエンゴム及びトランス1、4-ポリブタジエンゴムから選択される他の非共役ジエンエラストマー15phr以下がゴム組成物に加えられることを特徴とする、請求項1または2に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の沈降シリカ強化剤及びオルガノシランジスルフィド材料を用いて調製されたEPDM系ゴム組成物のサイドウォール成分を有するタイヤに関する。一面において、そのようなゴム組成物はカーボンブラックを含まず、そして従って黒色以外の色彩を有することができる。

【0002】

【従来の技術】サイドウォールのような種々のタイヤ成分のためにしばしばEPDMゴム(エチレン/プロピレン/非共役ジエン系ゴム)を使用することが望まれる。これは主として、EPDMゴムが典型的にオゾン劣化に対して優秀な抵抗性を有するからである。しかし、EPDMエラストマーはそのような目的のために限定された有用性をもつものとなる。これは主として、それらが典型的に切口の生長に対する低い抵抗性を有するからである。

【0003】黒色でない着色がされたゴム組成物のタイヤ成分を提供することが望ましいかもしれません、従ってカーボンブラックがゴム強化剤として適していない場合に

問題が混成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、EPDMの望ましい老化抵抗性を、受容できる切口生長抵抗と共に有するタイヤ成分、特にカーボンブラック強化剤を含まないEPDM系ゴム組成物のためのものを製造することが望まれる。

【0005】実際、ポリスルフィド橋内に少なくとも約3.5個の硫黄原子を含むオルガノシランポリスルフィドのようなシリカカップリング剤の存在なしには、カーボンブラックと比較して沈降シリカが典型的にエラストマーを強化する限られた能力を能力を有するということが認識されている。

【0006】また、実際に、オルガノシランジスルフィドと組み合わせた沈降シリカが、タイヤ成分としての用途のためのジエン系エラストマーの強化のために使用されているが、これは通常、ゴム組成物配合物内のいくつかの部分で遊離硫黄または少なくとも追加の遊離硫黄の添加を伴うことが認識されている。

【0007】比較的強い硫黄-硫黄結合を有するオルガノシランジスルフィドは、特に少なくとも3.5個の硫黄原子をポリスルフィド橋内に有するオルガノシランポリスルフィドと比較して、ゴム加工目的のための良好な硫黄ドナーではないことが認識されるべきである。

【0008】従って、オルガノシランジスルフィドはそれ自体では、沈降シリカとジエンエラストマーとをカップリングするためのシリカカップリング剤とは通常考えられないであろう。

【0009】さらに、EPDMゴム組成物内におけるオルガノシランジスルフィドの実用性は、(1)エラストマーの炭素-炭素二重結合にカップリングするための硫黄源としての比較的な無効さ、及び(2)EPDMエラストマー内で利用できる炭素-炭素二重結合が比較的小量であることによって、全くないとはいえないが非常に限定されていると考えられる。

【0010】プラクティスにおいて、サイドウォールの一部を着色するために、黒色以外の着色剤を加えることがそれが表面的であってもときどき好ましい。そのような着色された成分をタイヤに提供することにおける本来的な困難性は、トレッドサイドウォールのための適切な性質を有する非炭素系強化ゴム組成物を提供することである。

【0011】本発明の説明において、用語「phr」はゴム、エラストマー組成物内の材料または成分の量を、エラストマー100重量部あたりのそのような成分の重量の単位で特定するために使用される。

【0012】また、本発明の説明において、他に示さない限り用語「ゴム」と「エラストマー」はゴム組成物及びゴムコンパウンドと共に交換可能に使用され得る。

50 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に従い、エラストマー100重量部を基準として、(A) 約30～約50 phrのEPDM、約20～約40 phrの天然シス1, 4-ポリイソプレンゴム及び約20～約40 phrのシス1, 4-ポリブタジエン；(B) 沈降シリカと沈降シリカを約80～約98または約100%含有するカーボンブラックとから選択される強化充填剤約30～約50 phr、ここで該沈降シリカは110～130 m²/gの範囲のBET表面積を有し；並びに(C) 2～4、平均で2～2.6の硫黄原子をポリポリスルフィド橋内に有する液体オルガノシランジスルフィドを含むゴム組成物のサイドウォール成分を有するタイヤが提供される。

【0014】従って、本発明の一面において、サイドウォール成分のための強化充填剤はカーボンブラックを含まない沈降シリカである。本発明にさらに従い、黒色でない着色顔料を含む、黒色でない色に着色されたゴム組成物の少なくとも1つの成分を有するタイヤであって、該ゴム組成物のための強化充填剤がカーボンブラックを含まないシリカである、該タイヤが提供される。

【0015】本発明にさらに従い、カーボンブラックを含まない沈降シリカのような強化充填剤を好ましくは含むゴム組成物を含むサイドウォールの少なくとも一部を有するサイドウォールを備えたタイヤが提供される。そのようなタイヤサイドウォール成分の一部は黒色以外の色の無機着色顔料を含み得る。

【0016】前記のタイヤ成分、特に前記サイドウォール成分のための本発明の重要な面は、(1) EPDM系ゴム組成物、(2) 特定の沈降シリカ及び(3) 液体オルガノシランジスルフィド材料、及び代わりに(4) カーボンブラックを含まない強化充填剤を含むそのような成分の革新的な組合せであると考えられる。

【0017】本発明において使用するための沈降シリカは約110～約130 m²/gの範囲のBET表面積のものに限定されると考えられる。平均で2～約2.6の硫黄原子をポリスルフィド橋内に有する液体オルガノシランジスルフィド材料が本発明のためのゴム組成物中に使用されるべきであると考えられる。これはこの材料がポリスルフィド橋内に平均で少なくとも3.5の硫黄原子を有するオルガノシランポリスルフィドよりも、大きな歪みでのより小さいモジュラスを生じ、かつゴム組成物の混合中により小さい処理粘度を生じるからである。

【0018】そのようなオルガノシランジスルフィド材料の例は、例えば、ポリスルフィド橋内に平均で2～2.6の硫黄原子を有するビス-(3-アルコキシシリル-アルキル)ポリスルフィドである。

【0019】そのようなジスルフィドの代表例は、例えば、ビス-(3-エトキシシリルプロピル)ジスルフィド及びビス-(3-メトキシシリルプロピル)ジスルフィドである。

【0020】種々の着色顔料が本発明において使用できる。一面において、そのような顔料は、ゴム組成物についての典型的な成分に関する限り化学的に負活性であるべきである。典型的に、そのような成分は無機物質である。そのような顔料の代表例は、例えば、典型的な白色着色剤としての二酸化チタン、並びに黄色着色剤としてのジアリーリド(diarylide)黄色顔料のような他の着色剤である。

【0021】EPDMターポリマーは、エチレン、プロピレン及び低百分率の非共役ジエンから重合され、これは飽和の「主鎖」の側鎖内の不飽和を与える。EPDMはペルオキシドで加硫できるが、少量の不飽和は通常の硫黄加硫を可能にする。より多い炭素-炭素不飽和を有するEPDMは一般により早く硬化するターポリマーエラストマーを与え、そしてそれを、対候性及び他の劣化に対する抵抗を付与するために他のゴムとブレンドできる。

【0022】典型的な非共役ジエンは、例えば、ジクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン及びエチリデンノルボルネンである。EPDMの非共役ジエン含量はこのターポリマーの個々の等級で変わる。これは通常、約2～約5重量%の範囲であり、より早く硬化するEPDMはわずかに高い含量の非共役ジエンを有しうる。

【0023】商業的なEPDMエラストマーの組成は典型的には、約60～85、通常約65～75モル%の、エチレンから誘導される単位を含む。より高い分子量の等級のものがとくどき好ましい。

【0024】EPDMターポリマーエラストマー及びそれらの製造はそのような技術における当業者に周知であり、そしてそれらは通常単に「EPDM」と呼ばれる。前述したように、サイドウォールは、EPDM、天然ゴム及びシス1, 4-ポリブタジエンゴムを含む、EPDM系ゴム組成物である。

【0025】約15 phr以下の追加の共役ジエンエラストマーをサイドウォールゴム組成物に加えることができ、これは特にイソブレン/ブタジエンゴム及びトランス1, 4-ポリブタジエンゴムから選択されるエラストマーである。

【0026】本発明をさらに理解できるように、タイヤ(1)の部分図を示す図面(図1)が提供される。特に、この図面はサイドウォール部分(2)及びトレッド部分(3)を有するタイヤ(1)を示す。サイドウォール部分(2)において、盛り上がった黄色い文字があり、これはカーボンブラックを含まない本発明によるゴム組成物から成り、そして黄色着色含量及び約2.4の硫黄原子をポリスルフィド橋内に有するビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド材料と組み合わせた沈降シリカ強化剤を含む。

【0027】本発明において好ましくは使用されるケイ質含量は、例えばナatriウムシリケートのような可溶性

シリカの酸性化によって得られるもの、またはナトリウムシリケートとアルミニートの組合せの酸性化によって（シリカとアルミニウムの共沈）によってアルミニウムを含ませた沈降シリカを生成させることによって得られるものである。用語「沈降シリカ」は、そのようなアルミニウムを含む沈降シリカを含むことが意図される。

【0028】沈降シリカの表面積を測定するBET法は、窒素ガスの利用に基づき、例えばJournal of the American Chemical Societyの第60巻（1930年）の第304頁に見いだすことができる。

【0029】使用すべき特定のシリカは、例えば、約100～約130、通常約110～約120m²/gの範囲のBET値を有することが要求される。シリカ表面積のBET法（窒素による試験）による測定は、そのような技術における当業者に周知である。

【0030】本発明において使用するための商業的に入手できる沈降シリカの例は、Rhône-PoulencからのZeosil 1115MPである。本技術の当業者によって、サイドウォールゴムのゴム組成物が、硫黄のような硬化助剤、活性剤、遮延剤及び促進剤、油のような加工添加剤、粘着付与樹脂を含む樹脂、及び可塑剤、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワックス、抗酸化剤及びオゾン亜裂防止剤、しゃく解剤、及びシリカのような強化充填剤のような種々の通常使用される添加物材料と種々の硫黄加硫性成分ジエンポリマーと混合するようなゴム配合技術において一般に知られている方法によって配合され得ることは容易に理解される。本技術における当業者に既知のように、硫黄加硫性及び硫黄加硫されたコンパウンドまたはトレッドコンパウンドの意図される用途に依存して、上述の添加剤が選択され、そして通常の量で普通に使用される。

【0031】粘着付与樹脂の典型的な量は、使用する場合には、0.5～約10phr、通常約1～約5phrを構成する。加工助剤の典型的な量は、約1～約80phrを構成する。そのような加工助剤は例えば、ナフテン系及び/またはパラフィン系の加工油又は可塑剤を含む。ステアリン酸を含むことができる脂肪酸を使用する場合にはその典型的な量は約0.5～約4phrを構成する。酸化亜鉛の典型的な量は約2～約5phrを構成する。しゃく解剤の典型的な量は約0.1～約1phrを構成する。典型的なしゃく解剤は例えばベンタクロロチオフェノール及びジベンザミドジフェニルジスルフィドであり得る。

【0032】本発明のゴム組成物の加硫は硫黄加硫剤の存在下に実施される。適切な加硫剤の例は元素硫黄（遊離硫黄）、アミンジスルフィド、高分子ポリスルフィドまたは硫黄オレフィン付加物を含む。通常、約1.5～約2.5phrの量で加硫剤が使用し得る。

【0033】加硫のために要求される時間及び/または温度を制御するため、及び加硫物の性質を改善するために、種々の促進剤が使用し得る。ときどき、加硫開始を制御するために遮延剤も使用し得る。

【0034】タイヤは、そのような技術における当業者に既知または明らかな種々の方法によって、構築され、付形され、成形され、そして硬化される。タイヤサイドウォールのためのゴム組成物またはコンパウンドは、例えば、成分を数行程の連続ノンプロダクティブ行程（抗分解剤、硫黄及び関連する促進剤硬化剤無し）において、約170°Cの温度へ混合し、その後に最終のプロダクティブ混合（硫黄硬化剤を含む）行程において約115°Cの温度へ混合することによって製造し得る。プロダクティブ混合行程においては、硬化剤及び抗分解剤が添加される。ゴム組成物を混合するための、連続したノンプロダクティブ混合行程及びその後のプロダクティブ混合行程はそのような技術における当業者に周知である。密閉式ミキサー（バンバーリータイプ）が典型的に使用される。得れたゴムコンパウンドを次に押し出して、例えばサイドウォールまたは着色したゴムストリップのような成分を形成し、次にタイヤカーカス上に構築して得られたアセンブリーを約150°Cの温度で適切な金型内で加硫してタイヤを成形する。

【0035】

30 【実施例】実施例1

カーボンブラックを含まないゴム組成物を製造し、試料B及びCとよぶ。カーボンブラック強化剤を含む対照として1つのゴム組成物を製造し、対照試料Aとよぶ。

【0036】試験のための組成物を表1に示す。ゴム組成物について、成分を最初に少なくとも1つのノンプロダクティブ混合行程において約6分間、約170°Cへ混合する。ノンプロダクティブ混合段階とは、硫黄及び加硫促進剤のような硬化剤を使用しない成分の混合をいう。用語「ノンプロダクティブ」混合はそのような技術における当業者に周知である。硬化剤は、約110°Cの温度へ約2分間、最終の混合行程において混合される。

【0037】

【表1】

表 1

	試料A 対照	試料B	試料C
ノンプロダクティブ複合			
油增量E PDM ¹	40	40	40
シス1, 4-ポリブタジエン ²	30	30	30
天然ゴム ³	30	30	30
シリカ ⁴	0	46	40
オルガノシランジスルフィド ⁵	0	3	0
オルガノシランジスルフィド ⁶	0	0	6
カーボンブラック ⁷	50	0	0
酸化亜鉛	3	3	3
二酸化チタン ⁸	0	40	0
油	16	16	16
黄色着色顔料 ⁹	0	4.5	0
プロダクティブ複合			
硫黄硬化剤	2.1	2.1	2.1
促進剤 ¹⁰			

【0038】1) ユニロイヤルケミカルカンパニーからのROYALENE X314としてEPDMゴム。エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンゴム+20 phrの油量のパラフィン油からなる。このEPDMは乾燥重量に基づき表中40 phrと報告した。

2) ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニーからのBUDENE(登録商標)としてのポリブタジエンエラストマー。

3) 天然シス1, 4-ポリイソブレン。

4) Rhone PoulenecからのZeosil 1115HPとしてのシリカ。

5) Degussa AGからのSi-266としての液体ビス-(3-エトキシシリルプロピル)ジスルフィドで、ポリスルフィド橋内に約2.4の硫黄原子を有すると理解されている。

6) ビス(3-エトキシシリルプロピル)ジスルフィド及びカーボンブラック担体を50/50の比で含む複合*

*体で、Degussa AGからのX266S。

7) N347カーボンブラック。

8) Dupont de NemoursのTi Pure Biogradeとしての二酸化チタン顔料。

9) Harwick ChemicalカンパニーからのStan-Tone D-1102 diarylid e yellowとしての黄色着色顔料。

10) 促進剤及び粘着付樹脂は、異なる配合のために添加・調整された。黄色の配合物内で使用された粘着付樹脂は黄色に影響しなかった。

実施例2

実施例1のゴム組成物を約18分間、約150°Cの温度へ硬化した。ゴム組成物の種々の物性を測定し、次の表2において報告した。

【0039】

【表2】

表 2

性 質	試験A 対照	試験B	試験C
300%モジュラス(MPa)	5.05	3.3	3.7
引張強度(MPa)	12.0	9.2	8.4
伸び(%)	600	715	600
弾性反発(23°C)	56	51.1	62
硬度、ショアA	54.5	53.5	50
周期的な40%歪で重大な亀裂が生長するまでの周期の数	25,000	250,000	250,000

【0040】試験試料B及びCによって代表されるゴム組成物が、タイヤサイドウォールについての望ましい性質である対照試料Aのものよりも実質的にさらに亀裂に対して抵抗性であったことが表から明らかである。試料では、カーボンブラック強化剤の代わりに、選択されたシリカを利用した。

【0041】さらに、選択されたシリカとオルガノシリジスルフィド材料の両方を使用した試料Bゴム組成物※50

※は、有意に大きな伸び及び有意に減じられた300%モジュラスを示したが、これは大きな歪みにおけるサイドウォール内に貯蔵されたエネルギーを減じるために望ましい。より低い300%モジュラスを達成することによって、亀裂を生長させるために利用できるエネルギーを少なくできる。

実施例3

実施例1のゴム組成物試料B及びCの黄色に着色した盛

り上がり部分を有するサイドウォールを有する、図1にものに類似の、サイズ215/40ZR16の空気入りタイヤ、並びにそれぞれ試料A及び試料Bのタイヤサイドウォールを有する同タイヤを個々に製造した。

【0042】特に、盛り上がった黒色の文字及び試料Aのサイドウォールを有するタイヤを、カーボンブラックで強化された、黒色に着色されたゴム組成物で製造した。試料Cの盛り上がった黄色文字と試料Aのサイドウォールを有するタイヤYを製造した。

【0043】タイヤX及びYについての耐久試験は、実施例1の表2に示した試料A及びBについての実験室試験を確認した。特に、タイヤYのサイドウォール上の盛り上がった黄色の文字において、亀裂の開始及び生長は見られなかった。

【0044】しかし、対照タイヤXにおける盛り上がった文字の頂部（ここでは歪みの集中がより高い）で亀裂

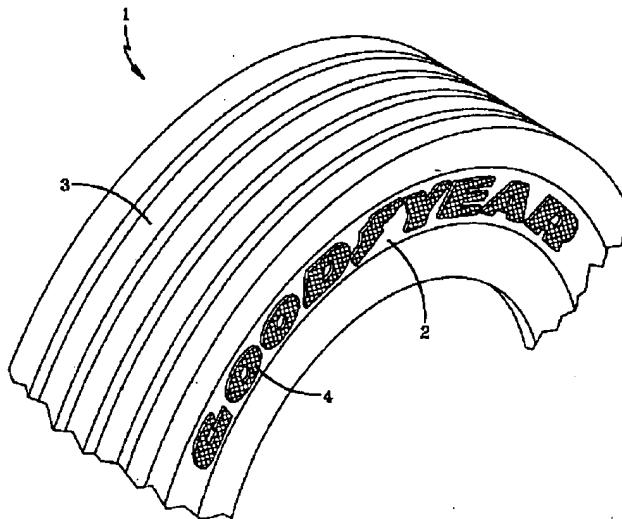
が始まり、そのような亀裂の一部はタイヤのサイドウォールの周りに周囲方向に生長した。

【0045】ある代表的な態様と詳細を、本発明を例示する目的のために示してきたが、本発明の精神または範囲から逸脱することなく種々の変更及び修正がその範囲内でなし得ることは当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1はサイドウォール部分（2）及びトレッド部分（3）を有するタイヤ（1）の部分図を示す。サイドウォール部分（2）において、盛り上がった黄色い文字（4）があり、これはカーボンブラックを含まない本発明によるゴム組成物から成り、そして黄色着色含量及び約2.4の硫黄原子をポリスルフィド橋内に有するビスー（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド材料と組み合わせた沈降シリカ強化剤を含む。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 08 L 9/00

23/16

識別記号

F I

C 08 L 9/00

23/16

テーマコード（参考）

(71) 出願人 590002976

1144 East Market Street,
Akron, Ohio 44316-
0001, U. S. A.